



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Masayuki SANBAYASHI, et al.

Appln. No.: 10/028,721

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: December 28, 2001

For: PHOTO-FUNCTIONAL POWDER AND APPLICATIONS THEREOF

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

*Sheldon I. Landsman* / *Bruce E. Kram*  
Sheldon I. Landsman  
Registration No. 25,430  
Reg. No. 33,725

Enclosures: JAPAN 2000-402470  
JAPAN 2001-388615

Date: April 25, 2002



**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**  
本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/028,721 Q63304  
PHOTO-FUNCTIONAL POWDER...  
Darryl Mexic (202) 293-7060  
1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-402470

[ST.10/C]:

[JP2000-402470]

出 願 人

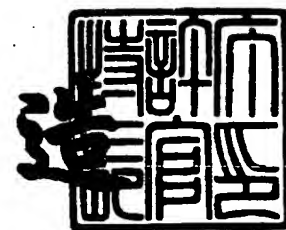
Applicant(s):

昭和電工株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116317

【書類名】 特許願

【整理番号】 SDP3627

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 35/02

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社  
                                内

    【氏名】 萩原 浩行

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3-1 昭和タイタニウム株式会社  
                                内

    【氏名】 田中 淳

【発明者】

    【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3-1 昭和タイタニウム株式会社  
                                内

    【氏名】 植吉 義範

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

    【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

    【識別番号】 100081086

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビ  
                                ル7階 大家特許事務所

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100088719

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ  
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712822

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光機能性粉体及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化チタンの表面に、アルカリ土類金属を含む縮合リン酸塩が存在することを特徴とする光機能性粉体。

【請求項 2】 二酸化チタンの一次粒子径が、 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の光機能性粉体。

【請求項 3】 二酸化チタンが、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれかの結晶形を含む請求項 1 または 2 に記載の光機能性粉体。

【請求項 4】 縮合リン酸塩が、ポリリン酸塩、メタリン酸塩及びウルトラリン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の光機能性粉体。

【請求項 5】 アルカリ土類金属が、Mg 及び Ca から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の光機能性粉体。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光機能性粉体を含むことを特徴とする水系スラリー。

【請求項 7】 水系スラリーの pH が  $5\sim 9$  である請求項 6 に記載の水系スラリー。

【請求項 8】 請求項 6 または 7 に記載の水系スラリーを用いた塗工剤。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光機能性粉体を含む有機重合体組成物。

【請求項 10】 有機重合体組成物中の光機能性粉体の濃度が、組成物の全質量中  $0.01\sim 80$  質量%である請求項 9 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 11】 有機重合体組成物の有機重合体が、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、及び天然樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 9 に記載の有機重合体組成物。

【請求項 12】 請求項 9 に記載の有機重合体組成物を用いた塗料。

【請求項 13】 請求項 9 に記載の有機重合体組成物を用いたコンパウンド

【請求項 14】 光機能性粉体を高濃度を含む請求項 9 に記載の有機重合体

組成物を用いた、繊維、フィルム及びプラスチック成形体から選ばれる成形体用のマスターバッチ。

【請求項 1 5】 請求項 9 に記載の光機能性粉体を含む有機重合体組成物を成形してなることを特徴とする光機能性成形体。

【請求項 1 6】 光機能性成形体が、繊維、フィルム及びプラスチック成形体から選ばれる成形体である請求項 1 6 に記載の光機能性成形体。

【請求項 1 7】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光機能性粉体を表面に具備した光機能性機能性構造体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒機能や紫外線吸収能、透明性等の光機能性を有する材料に関する。さらに詳しく言えば、光機能性粉体、そのスラリー、それらを用いた重合体組成物、塗工剤、光機能性成形体、光機能性構造体等、特に繊維や紙やプラスチック表面への塗布、または繊維、プラスチックへの練り混み、あるいは塗料などの形態で使用される用途に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、二酸化チタンは、その優れた隠蔽力、着色力から白色顔料として幅広く使われている。このような二酸化チタンは、粒径が微細になり超微粒子化すると従来の二酸化チタン顔料とは異なる新たな光学特性を発現することが知られており、近年、二酸化チタン微粒子の研究が盛んに行われている。このような光学特性として、例えば、粒子径が可視光波長の  $1/2$  程度まで微細化すると二酸化チタン微粒子の散乱効果が極端に小さくなり、可視光は透過するが、二酸化チタン粒子の持つ優れた紫外線吸収効果より、可視光を透過する紫外線吸収剤として注目されている。

【 0 0 0 3 】

一方、二酸化チタン粒子の微細化により表面積が増大し、粒子としてのバルクの影響よりも表面の影響が大きくなり、二酸化チタン粒子の持つ光触媒効果が顕

著に現れてくる。二酸化チタンの光触媒メカニズムについては、次のような機構に基づいていると言われている。まず、二酸化チタン微粒子に光が照射されると、二酸化チタン微粒子内部に発生した電子や正孔が二酸化チタン微粒子表面近傍の水や酸素と反応してヒドロキシラジカルや過酸化水素が発生し、このヒドロキシラジカルと過酸化水素の強力な酸化還元作用により有害な有機物質を炭酸ガスと水に浄化する。こうした二酸化チタン微粒子の光触媒作用は、二酸化チタン微粒子、光、水、酸素が存在する限り半永久的に継続すると言われている。こうした超微粒子二酸化チタンの光機能を利用して、抗菌、消臭、防汚、大気の浄化、水質の浄化等の環境浄化が検討されている。

## 【 0 0 0 4 】

このような二酸化チタン微粒子の光機能性に注目した応用例としては、二酸化チタン微粒子を取り扱いの容易な繊維やプラスチック成形体などの媒体に練り込んだり、布、紙等の基体の表面に塗布する方法が試みられている。しかしながら、二酸化チタンの強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチック、紙自身の媒体も分解・劣化され易く、実用上の耐久性への障害になっていた。また、二酸化チタン微粒子の取り扱い易さから、二酸化チタン微粒子とバインダーを混合した塗料も開発されているが、媒体への作用（障害）を克服する耐久性あるバインダーをはまだ見出されていない。

## 【 0 0 0 5 】

関連技術として、特開平9-225319号公報や特開平9-239277号公報には、二酸化チタン粒子の強い光触媒作用による樹脂媒体の劣化またはバインダーの劣化に対する防止抑制策が開示されており、その手段として二酸化チタン粒子の表面にアルミニウム、珪素、ジルコニウム等の光不活性化化合物を立体的障壁のある島状に担持して光触媒作用を抑制する方法が提案されている。しかしながら、この方法では光不活性化化合物が島状に担持されているために樹脂媒体やバインダーの特定部位は二酸化チタンの強い光触媒作用を受ける部分が存在してしまう欠点がある。

## 【 0 0 0 6 】

特開平10-244166号公報には、二酸化チタンの表面に多孔質のリン酸カルシウ

ムを被覆した光触媒性二酸化チタンが提案されているが、この場合被覆膜のリン酸カルシウム層によって光触媒性能が低下するという問題が指摘されている。

【 0 0 0 7 】

また、国際公開W099/33566号公報には、二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質のリン酸カルシウム被覆層が形成され、その界面に陰イオン性界面活性剤が存在する二酸化チタン微粒子粉体が開示されている。

さらに、光触媒活性を有する二酸化チタンを含むスラリーに関しては、特開平11-335121号公報にチタニアゾル溶液、チタニアゲル体またはチタニアゾル・ゲル混合体を、密閉容器内で加熱処理すると同時に加圧処理し、ついで超音波により分散させるか、または攪拌して得られたアナターゼ型酸化チタン含有スラリーが開示されている。

【 0 0 0 8 】

また、特開平11-343426号公報には分散安定性に優れた光触媒塗料が開示され、これには $146 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にラマンスペクトルのピークを有し、かつ、アナターゼ型二酸化チタンの占める割合が95質量%以上である酸化チタンとシリカゾルとを溶媒中に含む光触媒塗料が開示されている。

このようにいくつかの関連技術が開示されてはいるが、これまで光機能性と、有機系材料と一緒に用いる場合の耐久性及び分散安定性を同時に満足するような光機能性粉体及びスラリーを工業的に有用な方法で提供することが不可能であった。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記従来技術に鑑み、二酸化チタンの光機能性を損なうことなく、それと同時に分散安定性に優れ、産業上の利用性をより高めることができる光機能性粉体、そのスラリー、及びそれらの用途を提供することにある。

特に本発明の課題は、繊維、紙、プラスチック素材への表面塗布、または該素材への練り混み、あるいは塗料組成物への使用において優れた光機能性と耐久性及び分散安定性とを有する光機能性粉体、その粉体を含有するスラリー、それらを用いた重合体組成物、塗工剤、光機能性成形体、光機能性構造体などを提供する



ることにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに、二酸化チタン微粒子の表面にアルカリ土類金属を含む縮合リン酸塩（以下「縮合リン酸塩」と略す。）を存在させることにより、可溶性の縮合リン酸塩が二酸化チタン微粒子に強固に結合し、ハインダーや樹脂のような媒体中で二酸化チタン微粒子表面から遊離しにくくなり、上記課題が解決できることを確認し本発明を完成した。

二酸化チタン微粒子、縮合リン酸イオン、アルカリ土類金属イオンを共存させることにより縮合リン酸塩が二酸化チタン微粒子に強固に結合する理由は明らかではないが、アルカリ土類金属イオンが縮合リン酸イオンと二酸化チタン微粒子のバインダー的な役割を果たしていることによると考えられる。

#### 【0011】

本発明は、以下の光機能性粉体、その光機能性粉体を含む水系スラリー、その光機能性粉体あるいは水系スラリーの用途としての塗工剤、光機能性有機重合体組成物、その重合体組成物を用いた塗料、コンパウンド、各種成形体用のマスターバッチ、光機能性成形体及び光機能性構造体を提供する。

#### 【0012】

1. 二酸化チタンの表面に、アルカリ土類金属を含む縮合リン酸塩が存在することを特徴とする光機能性粉体。
2. 二酸化チタンの一次粒子径が、 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ である前記1に記載の光機能性粉体。
3. 酸化チタンが、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれかの結晶形を含む前記1または2に記載の光機能性粉体。
4. 縮合リン酸塩が、ポリリン酸塩、メタリン酸塩及びウルトラリン酸塩から選ばれる少なくとも1種である前記1に記載の光機能性粉体。
5. アルカリ土類金属が、MgまたはCaである前記1に記載の光機能性粉体。

#### 【0013】

6. 前記 1 乃至 5 のいずれかに記載の光機能性粉体を含むことを特徴とする水系スラリー。

7. 水系スラリーの pH が 5 ～ 9 である前記 6 記載の水系スラリー。

8. 前記 6 または 7 に記載の水系スラリーを用いた塗工剤。

9. 前記 1 乃至 5 のいずれかに記載の光機能性粉体を含む有機重合体組成物。

10. 有機重合体組成物中の光機能性粉体の濃度が、組成物の全質量中 0.01 ～ 80 質量% である前記 9 に記載の有機重合体組成物。

11. 有機重合体組成物の有機重合体が、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、及び天然樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である前記 9 に記載の有機重合体組成物。

【 0 0 1 4 】

12. 前記 9 に記載の有機重合体組成物を用いた塗料。

13. 前記 9 に記載の有機重合体組成物を用いたコンパウンド。

14. 光機能性粉体を高濃度に含む前記 9 に記載の有機重合体組成物を用いた、繊維、フィルム及びプラスチック成形体から選ばれる成形体用のマスターバッチ。

15. 前記 9 に記載の光機能性粉体を含む有機重合体組成物を成形してなることを特徴とする光機能性成形体。

16. 光機能性成形体が、繊維、フィルム及びプラスチック成形体から選ばれる成形体である前記 16 に記載の光機能性成形体。

17. 前記 1 乃至 5 のいずれかに記載の光機能性粉体を表面に具備した光機能性機能性構造体。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明において、二酸化チタン粒子の光機能とは、二酸化チタン粒子が微細化することによって顕著に発現する光学的機能であり、光触媒機能や紫外線吸収能、透明性等を指す。本発明において用いられる二酸化チタンは、基本的には光触媒能、紫外線吸収能、透明性等の光機能性を有するものであればよく、結晶形やその製法は特に限定されるものではない。例えば、ハロゲン化チタンを原料とし

気相反応や湿式反応により得られる二酸化チタン微粒子、あるいはチタン酸溶液を湿式で加水分解して得られる二酸化チタン微粒子やゾルまたはそれらを焼成したものでよい。

## 【 0 0 1 6 】

本発明において用いられる二酸化チタン微粒子は、前記のように結晶形が限定されるものではなく、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれでもよく、これらの単独結晶形微粒子もしくはこれらの結晶を含む混晶微粒子であってもよい。

## 【 0 0 1 7 】

本発明において用いられる二酸化チタンは、一次粒子の平均粒径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲がよい。一次粒子の平均粒径が $0.001 \mu\text{m}$ 以下ではそれを効率よく生産するのが困難であり実用的でない。また、 $0.1 \mu\text{m}$ を超えると二酸化チタンの透明性や光触媒機能が大幅に低下する。

## 【 0 0 1 8 】

本発明において、縮合リン酸塩とは、オルソリン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) の脱水縮合によって得られた塩であり、特に限定されないが、ポリリン酸塩、メタリン酸塩、ウルトラリン酸塩が好ましい。これらの縮合リン酸塩は、通常、二酸化チタン質量に対して、 $0.01$ 質量%  $\sim 50$ 質量%、好ましくは $0.1$ 質量%  $\sim 20$ 質量%の範囲で存在することが好ましい。

縮合リン酸塩が $0.01$ 質量%より少ないと、プラスチック、紙、繊維などの媒体への二酸化チタンの光触媒作用により媒体自身の耐久性が悪化する。一方、縮合リン酸塩が $50$ 質量%より多いと経済的に不利になる。

## 【 0 0 1 9 】

本発明においては、縮合リン酸塩の表面または界面にアルカリ土類金属 ( $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ra}$ ) が存在することが特徴であるが、これらのアルカリ土類金属は、縮合リン酸塩および二酸化チタン微粒子のバイダー的な役割を果たし、縮合リン酸塩の二酸化チタン表面からの遊離を防ぐ効果がある。使用するアルカリ土類金属は、特に限定されないが、 $\text{Mg}$  及び  $\text{Ca}$  が好ましい。これらのアルカリ土類金属は、通常、二酸化チタン質量に対して、 $0.01$ 質量%  $\sim 20$

質量%、好ましくは0.01質量%～10質量%の範囲で存在することが好ましい。アルカリ土類金属が0.01質量%より少ないとバインダーとしての役割を果たさず、縮合リン酸塩が媒体中で遊離しやすくなる。一方、アルカリ土類金属が20質量%より多いと、本発明における光機能性二酸化チタン微粒子の分散性を悪くする。

#### 【0020】

これらのアルカリ土類金属を含む縮合リン酸塩を二酸化チタンの表面に被覆する手段として、二酸化チタンを含む水系スラリーに所定の縮合リン酸塩を添加して十分分散させた後、アルカリ土類の塩化物等の水溶液を添加して熟成する方法が採用される。

#### 【0021】

前記光機能性粉体において、予め二酸化チタン微粒子の表面に白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などの金属が担持されていてもよい。そのような場合は二酸化チタン微粒子の環境浄化作用がさらに増長し、殺菌、殺藻作用も大きくなる。またその金属の担持は原料の二酸化チタンになされていてよいし、また前記縮合リン酸やアルカリ土類金属を含ませる時に前記金属が担持できる工程を組み込んでもよい。

#### 【0022】

本発明における水系スラリーとは、二酸化チタンが、二酸化チタン微粒子を主成分として縮合リン酸塩を表面に有する二酸化チタンであって、縮合リン酸塩の表面または界面にアルカリ土類金属が存在するものの水分散体を指す。この水分散体は親水性有機溶媒を含んでもよい。

#### 【0023】

前記スラリー中の光機能性粉体の含有割合については特に制限なく、例えば0.01質量%～50質量%、さらには1質量%～40質量%の範囲が望ましい。光機能性粉体の含有量が0.01質量%を下回ると、塗工後に十分な光機能性が得られない。一方、50質量%を超えると増粘等の問題が生じるばかりか経済的に不利となる。

水系スラリーのpHは5～9、好ましくは6～8である。pHが5未満では基

材等を化学的に酸化もしくは腐食してしまい、また pH が 9 を超えると基材等への化学変化を与えるのみならず使用環境に対して悪影響を与えてしまう。

#### 【 0 0 2 4 】

この水分散体（スラリー）は、これにバインダーを任意に添加して塗工剤とし、これを後記する各種構造体の表面に塗布することにより、光機能性構造体を製造することができる。

本発明において使用するバインダー材料は特に制限されるものでなく、有機系バインダーでも無機系バインダーでもよい。この様な有機バインダーの具体例として、ポリビニールアルコール、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、ポリアクリルアミド、アクリルアミド等が挙げられる。また、無機バインダーの例として、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、プロピオン酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物、アルコキシドシラン、珪酸塩等の珪素化合物、或いはアルミニウムやチタンの金属アルコキシド等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

塗工剤中のバインダーの添加量は、0.01質量%～20質量%、さらには1質量%～10質量%の範囲が望ましい。バインダーの添加量が0.01質量%以下だと、塗工後に十分な接着性を有さず、また20質量%を超えると増粘等の問題が生じるばかりか経済的に不利となる。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の光機能性粉体は、有機重合体に添加して組成物として使用できる。ここで、使用できる有機重合体としては、合成熱可塑性樹脂、合成熱硬化性樹脂、天然樹脂などが挙げられる。前記縮合リン酸とアルカリ土類金属の存在により、有機重合体と二酸化チタンの光触媒活性面（表面）が直接接触することがないために、媒体の有機重合体自身が分解劣化を受けることが少なく、有機重合体の耐久性が増大する。

#### 【 0 0 2 7 】

このような有機重合体の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポ

リスチレンなどのポリオレフィン、ナイロン 6、ナイロン 6 6、アラミドなどのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、不飽和ポリエステルなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS 樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロースおよびレーヨンその他のセルロース誘導体、ウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、フツ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。

#### 【0028】

本発明の光機能性粉体を含む前記有機重合体組成物は、塗料（コーティング組成物）、コンパウンド（例えば、該粉体含有樹脂組成物）、及び光機能性粉体を高濃度を含む成形体用のマスターバッチなどの形態で利用できる。有機重合体組成物中の光触媒粉体の濃度は、該組成物全質量につき、0.01～80 質量%、好ましくは 1～50 質量%である。また、有機重合体組成物には、悪臭物質の除去効果を高めるために活性炭、ゼオライトのような吸着剤を添加してもよい。本発明においては、上記重合体組成物を成形することによって光機能性を有する重合体成形体が得られる。このような組成物の成形体として、繊維、フィルム、プラスチック成形体等が挙げられる。

#### 【0029】

さらに、本発明の有機重合体組成物は、耐久性に優れていることから壁材、ガラス、看板、道路建築用コンクリートなどの構造体のコーティング組成物として適応できる。さらに表面処理された本発明の二酸化チタン光触媒粉体および有機重合体組成物は、紙やプラスチック、布、木のような構造体（有機物）や、車両などの塗膜にコーティングした場合、媒体（構造体や塗膜）を光触媒的劣化・破壊することなく、光学的機能を十分発揮することが可能である。

#### 【0030】

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実

施例によって何ら制限されるものではない。

【 0 0 3 1 】

実施例 1 :

(光機能性スラリーの調製)

予め計量した純水 5 0 L を攪拌を行いながら加熱して温度を 9 8 ℃ に保持した。そこへ四塩化チタン水溶液 (昭和タイタニウム (株) 製) 3.6 k g を 6 0 分かけて滴下した。滴下後に得られた白色懸濁液を電気透析器にかけて p H を 5 にした。こうして得られた光触媒スラリーの一部を採取し、乾燥恒量法により固形分濃度を測定したところ、2 質量% であった。乾燥粉を X 線回折装置にかけて構造解析を行った結果、得られた粉末はブルッカイト型二酸化チタンであった。

次に、得られた二酸化チタンスラリーに 1 k g のメタリン酸ソーダ (太平化学産業 (株) 製、食添用) を添加して、分散するまで十分攪拌した。

次に、予め計量した純水 2000 L に塩化カルシウム ( (株) トクヤマ製、食添用) 2 0 0 g を添加して塩化カルシウム溶液を調製した。

得られたメタリン酸ソーダを含んだ二酸化スラリーと塩化カルシウム溶液を混合し、4 0 ℃ で 4 時間保持した。その際の電気伝導度は  $10000 \mu S / c m$  であった。

次に、得られたスラリーをロータリーフィルタースプレッス (コトブキ技研 (株) 製) でろ過洗浄し、電気伝導度が  $5 0 \mu S / c m$  になるまで、十分水洗し、光機能性スラリーを得た。得られた光機能性スラリーの p H (HORIBA 製 D-22) を測定したところ 8.5 であった。

次に、得られたスラリーの一部を採取し、乾燥恒量法により固形分濃度を測定したところ、1 0 質量% であった。得られた粉末を F T - I R ( (株) パーキンエルマー製、FT-IR1650) で分析を行った結果、メタリン酸の吸収が観察された。乾燥粉を I C P (島津 (株) 製、ICPS-100V) で分析したところ、C a が 5000 p p m、リンが 12000 p p m 存在することがわかった。B E T 比表面積測定して (島津 (株) 製、Flow Sorb II 2300 を使用)、一次粒子径を求めたところ、0.0 15  $\mu m$  であった。

【 0 0 3 2 】

## (塗工剤の作製)

前述の光機能性スラリーに純水を加え粉末換算で0.5質量%となるようにスラリーを希釈した。このスラリーに粉末に対して対してウレタン樹脂が70質量%となるように水分散系ウレタン樹脂（VONDIC1040NS、大日本インキ化学工業（株）製）を添加して光機能性粉体とウレタン樹脂を含有した塗工剤を得た。

次に、上記の塗工剤にポリエステル不織布（6デニール、高安（株）社製）を含浸させ、取り出した後、ローラーで絞り、80℃で2時間乾燥し、光機能性粉体を担持したポリエステル不織布を得た。

## 【0033】

## (光触媒活性評価)

上記で得たポリエステル不織布10gをテドラーバッグ5L（（株）ガステック製）内に置き、硫化水素60ppmを封入した。次いで、ブラックライト（日立（株）製、FL205.BL、20W）で試料に365nmの紫外線が0.25mW/cm<sup>2</sup>になるように光を照射し、2時間後の硫化水素の濃度を検知管（（株）ガステック製、No.4LL）で測定した。2時間後の硫化水素濃度は殆ど検知されなかった。

## 【0034】

## (耐候性試験)

上記のポリエステル不織布にフェードメータ（Heraeus製、SUNSET CPS+）で50mW/cm<sup>2</sup>の光をあて24時間後に繊維の着色を調べたが、着色は見られなかった。これらの結果を表1に示す。

## 【0035】

## 実施例2：

実施例1で得られた光機能性粉体とウレタン樹脂を含有した塗工剤を100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製、ルミラーT）の片面に、25μmのアブリケーターで塗工し、80℃で2時間乾燥し、光機能性粉体を担持したポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

得られたポリエチレンテレフタレートフィルム600cm<sup>2</sup>を実施例1と同様に硫化水素の酸化反応の光触媒活性評価と耐候性試験を行った。



また、得られた光機能性粉体担持ポリエチレンテレフタレートフィルムを分光光度計（島津（株）製、UV-2400PC）で透過率の測定を行った結果、360nmの透過率が5%、550nmの透過率が98%であった。これらの結果を表1に示す。

## 【0036】

## 実施例3：

実施例1で得られた光機能性スラリーの一部をを媒体流動乾燥機（大川原製作所（株）製、スラリードライヤー）で乾燥して、二酸化チタン微粒子の表面にカルシウムを含む縮合リン酸塩を有する光機能性粉体5kgを取得した。

## （高密度ポリエチレンマスターバッチの作製）

上記で得られた光機能性粉体20質量部、ステリン酸亜鉛（日本油脂（株）製、ジंकステアレートS）2質量部、高密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクスF6200FD）78質量部とを二軸押出機（池貝鉄工（株）製、PCM30型）を用いて170℃（滞留時間約3分）で溶融混練し、ペレット化を行い、直径2～3mmφ、長さ3～5mmの重さ0.01～0.02gの円柱状の光機能性粉体を20%含有した高密度ポリエチレンマスターバッチ（コンパウンド）を20kgを造った。

## 【0037】

## （紡糸）

上記で得られた光機能性粉体を含有した高密度ポリエチレンマスターバッチ（コンパウンド）10kgと高密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクスF6200FD）10kgをV型ブレンダー（池本理化工業（株）二酸化チタン微粒子の表面、RKI-40）で10分間混合し、混合ペレットを作製した。

次に、得られた混合ペレットとポリエステル樹脂ペレット（帝人（株）製、FM-0K）をそれぞれ溶融押出紡糸機（中央化学機械製作所（株）製、ポリマーメイド5）に投入し、紡糸バック温度300℃で光機能性粉体含有高密度ポリエチレンとポリエステル樹脂の質量比が1：1となるような光触媒含有高密度ポリエチレン（鞘）／ポリエステル樹脂（芯）の芯鞘構造からなる太さ12デニールの繊維を35kg作製した。

得られた繊維 1 0 g について実施例 1 と同様に光触媒活性評価と耐候性試験を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

実施例 4 :

実施例 1 に記載した塩化カルシウム 2 0 0 g を塩化マグネシム（ナイカイ塩業（株）製、食添用） 3 0 0 g に変えた以外は、実施例 1 と同様の処理をし、光機能性粉体とウレタン樹脂を含有した塗工剤を作製した。次に得られた塗工剤を実施例 2 と同様にポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工し、光機能性粉体を担持したポリエチレンテレフタレートフィルムを得、光触媒活性評価、耐候性試験及び透過率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 5 :

実施例 1 に記載したメタリン酸ソーダを 1 k g をポリリン酸ソーダ（太平洋化学産業（株）製、食添用） 2.3 k g に変えた以外は、実施例 1 と同様の処理をし、光機能性粉体とウレタン樹脂を含有した塗工剤を作製した。次に得られた塗工剤を実施例 2 と同様にポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工し、表 1 の結果の光機能性粉体を担持したポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

この光機能性粉体担持ポリエチレンテレフタレートフィルムについて光触媒活性評価、耐候性試験及び透過率の測定を行い、表 1 に示す結果を得た。

【 0 0 4 0 】

実施例 6 :

実施例 5 に記載したポリリン酸ソーダ 2.3 k g をウルトラリン酸ソーダ（太平洋化学産業（株）製、食添用） 1.5 k g に変えた以外は、実施例 5 と同様の処理をし、光機能性粉体を担持したポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。この光機能性粉体担持ポリエチレンテレフタレートフィルムについて光触媒活性評価と耐候性試験及び透過率の測定を行い表 1 に示す結果を得た。

【 0 0 4 1 】

比較例 1 :

実施例 1 に記載するブルッカイト型の二酸化チタンに対して、実施例 1 と同様

の手法でウレタン樹脂を含有した塗工剤を作製した。次に得られた塗工剤を実施例 2 と同様にポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工し二酸化チタンを担持したポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。このフィルムについて光触媒活性評価、耐候性試験及び透過率の測定を行い表 1 に示す結果を得た。

## 【 0 0 4 2 】

## 比較例 2 :

純水 2 0 0 L に粒径  $0.18\mu\text{m}$  の市販の顔料用アナターゼ（石原産業（株）製、A100）1 0 k g を加え、さらに 1 k g のメタリン酸ソーダ（太平化学産業（株）製、食添用）を添加して、分散するまで十分攪拌した。

次に、あらかじめ計量した純水 2000 L に塩化カルシウム（（株）トクヤマ製、食添用）2 0 0 g を添加してラボスターラーで攪拌して塩化カルシウム溶液を調製した。得られたメタリン酸ソーダを含んだ二酸化スラリーと塩化カルシウム溶液を混合し、4 0 °C で 4 時間保持した。その際の電気伝導度は  $10000\mu\text{S}/\text{cm}$  であった。得られたスラリーをロータリーフィルタープレス（コトブキ技研（株）製）でろ過洗浄し、電気伝導度が  $50\mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで、十分水洗した。次に、得られたスラリーの一部を採取し、乾燥恒量法により固形分濃度を測定したところ、1 0 質量% であった。次に得られた粉末を FT-IR（（株）パーキンエルマー製、FT-IR1650）で分析を行った結果、メタリン酸の吸収が観察された。次に、乾燥粉を ICP（島津（株）製、ICPS-100V）で分析を行ったところ、Ca が 2000 p p m、リンが 8000 p p m 存在することがわかった。

次に、得られたスラリーを実施例 1 に記載されている方法でウレタン樹脂を含有した塗工剤を作製した。この塗工剤を実施例 2 と同様にポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工し、光機能性粉体を担持したポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。このフィルムについて光触媒活性評価、耐候性試験及び透過率の測定を行い表 1 に示す結果を得た。

## 【 0 0 4 3 】

## 比較例 3 :

実施例 1 に記載した水溶性ウレタン樹脂を純水に溶かして 0. 3 5 % に溶かした。得られた塗工剤を実施例 2 に記載されポリエチレンテレフタレートフィルム

に塗工しフィルムを得た。このフィルムについて光触媒活性評価、耐候性試験及び透過率の測定を行い表 1 に示す結果を得た。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

表 1

	二酸化チタンの粒径	縮合リン酸	アルカリ土類金属	使用形態
実施例1	0.015 $\mu$ m	メタリン酸	Ca	不織布へのコーティング
実施例2	0.015 $\mu$ m	メタリン酸	Ca	フィルムへのコーティング
実施例3	0.015 $\mu$ m	メタリン酸	Ca	繊維への練り混み
実施例4	0.015 $\mu$ m	メタリン酸	Mg	フィルムへのコーティング
実施例5	0.015 $\mu$ m	ポリリン酸	Ca	フィルムへのコーティング
実施例6	0.015 $\mu$ m	ウルトラリン酸	Ca	フィルムへのコーティング
比較例1	0.015 $\mu$ m	—	—	フィルムへのコーティング
比較例2	0.200 $\mu$ m	メタリン酸	Ca	フィルムへのコーティング
比較例3	—	—	—	フィルムへのコーティング

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 1 (続き)

	硫化水素の残存率	耐候性試験	360nmの透過率	550nmの透過率
実施例1	0%	着色なし	—	—
実施例2	25%	着色なし	5%	98%
実施例3	0%	着色なし	—	—
実施例4	30%	着色なし	4%	97%
実施例5	32%	着色なし	6%	96%
実施例6	28%	着色なし	5%	95%
比較例1	20%	着色あり	3%	98%
比較例2	98%	着色なし	2%	3%
比較例3	100%	着色なし	96%	99%

【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】 二酸化チタンの優れた光機能性を損なうことなく、耐久性及び分散安定性を有する光機能性粉体、及びその光機能性粉体の用途を提供する。

【解決手段】 一次粒子径が、 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ の二酸化チタンの表面に、ポリリン酸塩、メタリン酸塩及びウルトラリン酸塩から選ばれる少なくとも1種の縮合リン酸のアルカリ土類金属塩が存在する光機能性粉体、その光機能性粉体を含む水系スラリー、その光機能性粉体あるいは水系スラリーの用途としての塗工剤、光機能性有機重合体組成物、その重合体組成物を用いた塗料、コンパウンド、各種成形体用のマスターバッチ、光機能性成形体及び光機能性構造体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-402470
受付番号	50001706090
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 1月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100088719
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	千葉 博史

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社





# 4

## DECLARATION

I, Atsuko Ikeda, residing at 26-2-906, Ojima 3-chome, Koto-ku, Tokyo, Japan, do hereby certify that I am conversant with the English and Japanese languages and am a competent translator thereof. I further certify that to the best of my knowledge and belief the attached English translation is a true and correct translation made by me of U.S. Provisional Patent Application No. 60/270,874 filed on February 26, 2001.

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 16th day of March, 2002

Atsuko Ikeda  
Atsuko Ikeda



[NAME OF DOCUMENT] Specification

[TITLE OF THE INVENTION]

Photo-Functional Powder and Applications Thereof

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Belongs]

The present invention relates to a material having a photocatalytic function and a photo-functional property such as ultraviolet absorbing ability and transparency. More specifically, the present invention relates to a photo-functional powder, a slurry thereof and applications using the powder or slurry particularly by way of coating on the surface of fiber, paper or plastic or kneading into fiber or plastic or in the form of a coating material, such as polymer composition, coating agent, photo-functional formed article and photo-functional structure.

[0002]

[Background Art]

Heretofore, titanium dioxide is being widely used as a white pigment because of its excellent hiding power and superior tinting strength. It is known that when the titanium oxide is processed into ultrafine particles having a fine particle size, it exhibits new optical properties different from conventional titanium dioxide pigments. Based on this knowledge, studies are being aggressively

made on titanium dioxide fine particles. For example, when the titanium oxide is worked into a particle size of approximately half ( $1/2$ ) the visible light wavelength, the scattering effect thereof is extremely reduced, as a result, the titanium dioxide transmits visible light while exerting its excellent ultraviolet absorbing effect. By utilizing such optical properties, the titanium oxide is taken notice of as an ultraviolet absorber capable of transmitting visible light.

[0003]

On the other hand, when the titanium dioxide particle is worked into fine particles, the surface area is increased and the effect of surface surpasses the effect of bulk as a particle, as a result, the photocatalytic effect of titanium dioxide particle comes out outstandingly. The photocatalytic mechanism of titanium dioxide is considered to proceed based on the following mechanism. First, when light is irradiated on the titanium dioxide fine particle, electrons and holes generated inside the titanium dioxide fine particle reacts with water or oxygen near the surface of the titanium dioxide fine particle to produce hydroxy radicals or hydrogen peroxide and by a strong oxidation-reduction action of this hydroxyl radical and hydrogen peroxide, harmful organic substances are purified into carbon dioxide gas and water. Such a photocatalytic action

of titanium dioxide fine particle is said to permanently continue insofar as titanium dioxide fine particle, light, water and oxygen are present. Using such photo-functional activity of titanium dioxide ultrafine particle, studies are being made on environmental purification such as antibiosis, deodorization, antifouling, air cleaning and water cleaning.

[0004]

With an attempt to utilize such a photo-functional activity of titanium dioxide fine particle, a method of kneading titanium dioxide fine particles into an easily handleable medium such as fiber and plastic formed article, or coating the fine particles on the surface of a substrate such as cloth and paper has been proposed. However, not only harmful organic substances or environmental contaminants but also the medium itself such as fiber, plastic and paper are easily decomposed and deteriorated by the strong photocatalytic activity of titanium dioxide and this stands as an obstacle to the practical use in view of durability. Also, because of easy handleability of titanium dioxide fine particle, a coating material prepared by mixing titanium dioxide fine particles and a binder has been developed, however, a binder satisfying the durability sufficiently high to overcome the problem (obstacle) of activity on the medium has not yet been found out.

[0005]

As for the related technology, JP-A-9-225319 (the term "JP-A" as used herein means an "unexamined published Japanese patent application") and JP-A-9-239277 disclose a technique of preventing and suppressing the deterioration of resin medium or binder due to the strong photocatalytic activity of titanium dioxide particles, where as means therefor, a method of mounting a photoinactive compound such as aluminum, silicon or zirconium on the surface of a titanium dioxide particle like archipelago with steric hindrance and thereby suppressing the photocatalytic activity is proposed. However, this method is disadvantageous in that since the photoinactive compound is supported in the island form, a portion subject to the strong photocatalytic activity of titanium dioxide is present at a specific site of the resin medium or binder.

[0006]

JP-A-10-244166 proposes photocatalytic titanium dioxide prepared by coating the surface of titanium dioxide with porous calcium phosphate. However, in this case, as a problem pointed out, the photocatalytic performance decreases due to the coating film, that is, the calcium phosphate layer.

[0007]

International Patent Publication W099/33566 discloses

a titanium dioxide fine particle powder material where a porous calcium phosphate coating layer is formed at least on a part of the surface of a titanium dioxide fine particle and an anionic surfactant is present at the interface thereof.

With respect to a slurry containing titanium dioxide having photocatalytic activity, JP-A-11-335121 discloses an anatase-type titanium dioxide-containing slurry obtained by subjecting a titania sol solution, a titania gel form or a titania sol-gel mixture to a heat treatment and at the same time, a pressure treatment in a closed container, and then to dispersion using ultrasonic waves or stirring.

[0008]

JP-A-11-343426 discloses a photocatalytic coating material having excellent dispersion stability, which is a photocatalytic coating material containing titanium dioxide and silica sol in a solvent, where the titanium dioxide has a Raman spectrum peak in the range from 146 to 150  $\text{cm}^{-1}$  and 95% by mass or more of the titanium oxide is occupied by anatase-type titanium dioxide.

Despite these related techniques, it is impossible to provide a photo-functional powder material or slurry capable of satisfying all of the photo-functional property and when used together with an organic material, the durability and the dispersion stability by an industrially

useful method.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention]

By taking account of these conventional techniques, the object of the present invention is to provide a photo-functional powder, a slurry thereof and applications thereof, which can ensure excellent dispersion stability without impairing the photo-functional property of titanium dioxide and can more enhance the utility in industry.

More specifically, the object of the present invention is to provide a photo-functional powder which exhibits excellent photo-functional property, high durability and good dispersion stability at the coating on the surface of fiber, paper or plastic material, at the kneading into such a material or on use for coating material compositions; a slurry containing the powder; and a polymer composition, a coating agent, a photo-functional formed article and a photo-functional structure each using the photo-functional powder or slurry.

[0010]

[Means to Solve the Problems]

As a result of extensive investigations to attain the above-described object, the present inventors have found that, surprisingly, when a condensed phosphate containing an alkaline earth metal (hereinafter simply referred to as

"a condensed phosphate") is allowed to be present on the surface of a titanium dioxide fine particle, the soluble condensed phosphate is firmly coupled with the titanium dioxide fine particle and hardly liberated from the surface of titanium dioxide fine particle in a medium such as binder or resin and thereby, the problems described above can be overcome. The present invention has been accomplished based on this finding.

It is not clearly known why a condensed phosphate is firmly coupled with titanium dioxide fine particle when a titanium dioxide fine particle, a condensed phosphate ion and an alkaline earth metal ion are present together, however, the alkaline earth metal ion is considered to play a role like a binder between the condensed phosphate ion and the titanium dioxide fine particle.

[0011]

The present invention provides a photo-functional powder, an aqueous slurry containing the photo-functional powder and as applications of the photo-functional powder or aqueous slurry, a coating agent, a photo-functional organic polymer composition, a coating material using the polymer composition, a compound, a masterbatch for various formed articles, a photo-functional formed article and a photo-functional structure, which are described below.



[0012]

1. A photo-functional powder comprising titanium dioxide having allowed to present on the surface thereof a condensed phosphate containing an alkaline earth metal.

2. The photo-functional powder as described in 1 above, wherein the titanium dioxide has a primary particle size of 0.001 to 0.1  $\mu\text{m}$ .

3. The photo-functional powder as described in 1 or 2 above, wherein the titanium dioxide contains any one crystal form of anatase, rutile and brookite.

4. The photo-functional powder as described in 1 above, wherein the condensed phosphate is at least one member selected from the group consisting of polyphosphate, metaphosphate and ultraphosphate.

5. The photo-functional powder as described in 1 above, wherein the alkaline earth metal is Mg or Ca.

[0013]

6. An aqueous slurry comprising the photo-functional powder described in any one of 1 to 5 above.

7. The aqueous slurry as described in 6 above, wherein the aqueous slurry has a pH of 5 to 9.

8. A coating agent using the aqueous slurry described in 6 or 7 above.

9. An organic polymer composition comprising the photo-functional powder described in any one of 1 to 5

above.

10. The organic polymer composition as described in 9 above, wherein the concentration of the photo-functional powder in the organic polymer composition is from 0.01 to 80% by mass based on the total mass of the composition.

11. The organic polymer composition as described in 9 above, wherein the organic polymer of the organic polymer composition is at least one member selected from the group consisting of synthetic thermoplastic resin, synthetic thermosetting resin and natural resin.

[0014]

12. A coating material using the organic polymer composition described in 9 above.

13. A compound using the organic polymer composition described in 9 above.

14. A masterbatch for a formed article selected from fiber, film and plastic formed article, using the organic polymer composition described in 9 above containing the photo-functional powder in a high concentration.

15. A photo-functional formed article obtainable by forming the photo-functional powder-containing organic polymer composition described in 9 above.

16. The photo-functional formed article as described in 16 above, wherein the photo-functional formed article is a formed article selected from fiber, film and plastic

formed article.

17. A photo-functional structure having on the surface thereof the photo-functional powder described in any one of 1 to 5 above.

[0015]

[Mode for Carrying Out the Invention]

In the present invention, the photo function of titanium dioxide particle is an optical function noticeably brought out when the titanium dioxide particle is worked into fine particles, and indicates photocatalytic function, ultraviolet ray absorbing ability, transparency or the like. The titanium dioxide for use in the present invention is fundamentally sufficient if it has a photo-functional property such as photocatalytic function, ultraviolet ray absorbing ability or transparency, and the crystal form and the production process thereof are not particularly limited. For example, the titanium oxide may be a titanium dioxide fine particle obtained through a vapor phase reaction or a wet reaction starting from titanium halide, a titanium dioxide fine particle or a sol thereof obtained by the wet hydrolysis of a titanic acid solution, or a sintered product thereof.

[0016]

The titanium dioxide fine particle for use in the present invention is not limited on the crystal form as

described above and may have any crystal form of anatase, rutile and brookite or may be a mixed crystal fine particle containing these crystals.

[0017]

The titanium dioxide for use in the present invention preferably has an average primary particle size of 0.001 to 0.1  $\mu\text{m}$ . If the average primary particle size is less than 0.001  $\mu\text{m}$ , such particles are difficult to efficiently product and this is not practical, whereas if it exceeds 0.1  $\mu\text{m}$ , the titanium dioxide is greatly reduced in the transparency or photocatalytic function.

[0018]

In the present invention, the condensed phosphate is a salt obtained by the dehydration condensation of orthophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) and although not particularly limited, polyphosphate, metaphosphate and ultraphosphate are preferred. The condensed phosphate is usually present in the range of preferably from 0.01 to 50% by mass, more preferably from 0.1 to 20% by mass, based on the mass of titanium dioxide.

If the condensed phosphate is less than 0.01% by mass, the medium itself is worsened in the durability due to the photocatalytic effect of titanium dioxide on the medium such as plastic, paper and fiber, whereas if the condensed phosphate exceeds 50% by mass, this is disadvantageous in

view of profitability.

[0019]

The present invention is characterized in that an alkaline earth metal (e.g., Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) is present on the surface or at the interface of the condensed phosphate. This alkaline earth metal plays a role like a binder between the condensed phosphate and the titanium dioxide fine particle and provides an effect of preventing the liberation of condensed phosphate from the surface of the titanium dioxide. The alkaline earth metal used is not particularly limited but is preferably Mg or Ca. The alkaline earth metal is usually present in the range of preferably from 0.01 to 20% by mass, more preferably from 0.01 to 10% by mass, based on the mass of titanium dioxide. If the alkaline earth metal is less than 0.01% by mass, it fails in playing a role as a binder and the condensed phosphate is readily liberated in the medium, whereas if the alkaline earth metal exceeds 20% by mass, the photo-functional titanium dioxide fine particles used in the present invention suffer from poor dispersibility.

[0020]

With respect to the means for coating this condensed phosphate containing an alkaline earth metal on the surface of titanium dioxide, a method of adding a predetermined condensed phosphate to an aqueous slurry containing

titanium dioxide, thoroughly dispersing the mixture, adding an aqueous solution of alkaline earth chloride or the like, and ripening the solution may be employed.

[0021]

In the above-described photo-functional powder, a metal such as platinum, rhodium, ruthenium, palladium, silver, copper and zinc may be previously supported on the surface of the titanium dioxide fine particle. In such a case, the environmental purification activity of the titanium dioxide fine particle is more enhanced and also, bactericidal and algicidal activities are enhanced. The metal may be supported on the starting material titanium dioxide or a process of allowing the above-described metal to be supported may be integrated into the step of adding the condensed phosphate or alkaline earth metal.

[0022]

In the present invention, the aqueous slurry means a water dispersion where the titanium dioxide is a titanium dioxide mainly comprising a titanium dioxide fine particle and having a condensed phosphate on the surface thereof and an alkaline earth metal is present on the surface or at the interface of the condensed phosphate. This water dispersion may contain a hydrophilic organic solvent.

[0023]

The photo-functional powder content in the slurry is

not particularly limited and, for example, the content is preferably from 0.01 to 50% by mass, more preferably from 1 to 40% by mass. If the photo-functional powder content is less than 0.01% by mass, a sufficiently high photo-functional property cannot be obtained after the coating, whereas if it exceeds 50% by mass, not only a problem of thickening or the like arises but also this is disadvantageous in view of profitability.

The pH of the aqueous slurry is from 5 to 9, preferably from 6 to 8. If the pH is less than 5, the base material or the like is chemically oxidized or corroded, whereas if the pH exceeds 9, not only the base material or the like is chemically changed but also the use environment is adversely affected.

[0024]

A binder is arbitrarily added to this water dispersion (slurry) to obtain a coating agent and the obtained coating agent is applied on the surface of various structures which are described later, whereby a photo-functional structure can be produced.

The binder material for use in the present invention is not particularly limited and may be an organic binder or an inorganic binder. Specific examples of the organic binder include polyvinyl alcohol, melamine resin, urethane resin, celluloid, chitin, starch sheet, polyacrylamide and

acrylamide. Examples of the inorganic binder include zirconium compounds such as zirconium oxychloride, zirconium hydroxychloride, zirconium nitrate, zirconium sulfate, zirconium acetate, ammonium zirconium carbonate and zirconium propionate, silicon compounds such as silane alkoxide and silicate, and metal alkoxide of aluminum, titanium or the like.

[0025]

The amount of the binder added in the coating agent is preferably from 0.01 to 20% by mass, more preferably from 1 to 10% by mass. If the amount of the binder added is less than 0.01% by mass, a sufficiently high adhesive property may not be obtained after the coating, whereas if it exceeds 20% by mass, not only a problem of thickening or the like arises but also this is disadvantageous in view of profitability.

[0026]

The photo-functional powder of the present invention can be used as a composition by adding it to an organic polymer. Examples of the organic polymer which can be used include synthetic thermoplastic resin, synthetic thermosetting resin and natural resin. By virtue of the presence of the condensed phosphate and the alkaline earth metal, the organic polymer is not brought into direct contact with the photocatalytic active face (surface) of titanium



dioxide, so that the organic polymer itself as a medium can be free of decomposition and deterioration and therefore, the durability of the organic polymer can be enhanced.

[0027]

Specific examples of the organic polymer include polyolefins such as polyethylene, polypropylene and polystyrene, polyamides such as nylon 6, nylon 66 and aramid, polyesters such as polyethylene terephthalate and unsaturated polyester, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyethylene oxide, polyethylene glycol, silicon resin, polyvinyl alcohol, polyacetal resin, polyacetate, ABS resin, epoxy resin, vinyl acetate resin, cellulose and cellulose derivatives such as rayon, urethane resin, polyurethane resin, polycarbonate resin, urea resin, fluororesin, polyvinylidene fluoride, phenol resin, celluloid, chitin, starch sheet, acrylic resin, melamine resin and alkyd resin.

[0028]

The organic polymer composition containing the photo-functional powder of the present invention can be used in the form of a coating material (coating composition), a compound (for example, resin composition containing the powder), a masterbatch for formed articles containing the photo-functional powder in a high concentration, or the like. The concentration of the photocatalytic powder in the

organic polymer composition is from 0.01 to 80% by mass, preferably from 1 to 50% by mass, based on the entire mass of the composition. Also, an adsorbent such as activated carbon and zeolite may be added to the organic polymer composition so as to enhance the effect of removing malodorous substances. In the present invention, a polymer formed article having photo-functional property can be obtained by forming the above-described polymer composition. Examples of the formed article from the composition include fiber, film and plastic formed articles.

[0029]

The organic polymer composition of the present invention has excellent durability and therefore, can be used as a coating composition for structures such as wall material, glass, signboard and concrete road/building. Furthermore, when the titanium dioxide photocatalytic powder of the present invention is surface treated, the powder and the organic polymer composition using the powder, which is coated on a structure (organic product) of paper, plastic, cloth or wood, or on the coating of a vehicle or the like, can fully exert their optical function without causing photocatalytic deterioration and destruction of the medium (structure or film).

[0030]

[Examples]

The present invention is described in detail below by referring to Examples, however, the present invention is not limited to these Examples.

[0031]

Example 1:

(Preparation of Photo-Functional Slurry)

50 L of pure water previously weighed was heated while stirring and kept at a temperature of 98°C. Thereto, 3.6 kg of an Aqueous Titanium Tetrachloride Solution (produced by Showa Titanium Co., Ltd.) was added dropwise over 60 minutes. After the dropwise addition, the obtained white suspension was passed through an electrodialyzer and adjusted to a pH of 5. A part of the thus-obtained photocatalytic slurry was sampled and the solid concentration was measured by a dry constant weight method and found to be 2% by mass. The dried powder was subjected to a structure analysis using an X-ray diffraction apparatus, as a result, the obtained powder was brookite-type titanium dioxide.

Subsequently, 1 kg of sodium metaphosphate (for food addition, produced by Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.) was added to the titanium dioxide slurry obtained and thoroughly stirred until this was dispersed.

Thereafter, 200 g of calcium chloride (for food addition, produced by Tokuyama Corp.) was added to 2000 L of pure water previously weighed to prepare a calcium chloride solution.

The obtained sodium metaphosphate-containing titanium dioxide slurry and calcium chloride solution were mixed and kept at 40°C for 4 hours. At this time, the electric conductivity was 10,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

The thus-obtained slurry was cleaned by filtration through a rotary filter press (manufactured by Kotobuki Engineering & Manufacturing Co., Ltd.) and thoroughly washed with water until the electric conductivity became 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , thereby obtaining a photo-functional slurry. The pH of the obtained photo-functional slurry was measured (D-22, manufactured by Horiba Ltd.) and found to be 8.5.

A part of this slurry was sampled and the solid concentration thereof was measured by a dry constant weight method and found to be 10% by mass. Then, the obtained powder was subjected to an analysis by FT-IR (FT-IR 1650, manufactured by Perkin Elmer Inc.), as a result, the absorption of metaphosphoric acid was observed. The dried powder was analyzed by ICP (ICPS-100V, manufactured by Shimadzu Corporation) and then, it was found that 5,000 ppm of Ca and 12,000 ppm of phosphorous were present. Furthermore, the primary particle size was determined by

measuring the BET specific surface area (using Flow Sorb II 2300, manufactured by Shimadzu Corporation) and found to be 0.015  $\mu\text{m}$ .

[0032]

(Production of Coating)

Pure water was added to the photo-functional slurry obtained above to dilute the slurry to a concentration of 0.5% by mass in terms of powder. To this slurry, a water dispersion-type urethane resin (VONDIC1040NS, produced by Dai-Nippon Ink & Chemicals, Inc.) was added to have a urethane resin concentration of 70% by mass based on the powder, thereby obtaining a coating agent containing a photo-functional powder and a urethane resin.

Subsequently, a polyester nonwoven fabric (6 denier, produced by Takayasu) was impregnated with the obtained coating agent, taken out, squeezed by rollers and dried at 80°C for 2 hours to obtain a polyester nonwoven fabric having supported thereon a photo-functional powder.

[0033]

(Evaluation of Photocatalytic Activity)

10 g of the polyester nonwoven fabric obtained above was placed in a 5 L-volume Tedler bag (manufactured by Gastec Corporation) and 60 ppm of hydrogen sulfide was sealed thereinto. Subsequently, light was irradiated on the sample using Black Light (FL205.BL, 20 W, manufactured by

Hitachi Ltd.) such as that 0.25 mW/cm<sup>2</sup> of ultraviolet ray at 365 nm was emitted. After 2 hours, the concentration of hydrogen sulfide was measured by a detector tube (No. 4LL, manufactured by Gastec Corporation). The concentration of hydrogen sulfide after 2 hours was scarcely detected.

[0034]

(Weather Resistance Test)

The polyester nonwoven fabric prepared above was exposed to light of 50 mW/cm<sup>2</sup> from a fade meter (SUNSET CPS+, manufactured by Heraeus) and after 24 hours, the coloring of the fiber was examined but no coloring was observed. These results are shown in Table 1.

[0035]

Example 2:

The coating agent containing photo-functional powder and urethane resin obtained in Example 1 was coated on one surface of a 100- $\mu$ m polyethylene terephthalate film (Lumilar T, produced by Toray Industries, Inc.) using a 25- $\mu$ m applicator and then dried at 80°C for 2 hours to obtain a polyethylene terephthalate having supported thereon a photo-functional powder.

The obtained polyethylene terephthalate film was cut into 600 cm<sup>2</sup> and using this film, the evaluation of photocatalytic activity in an oxidation reaction of hydrogen sulfide and the weather resistance test were

performed in the same manner as in Example 1.

Also, the obtained photo-functional powder-supported polyethylene terephthalate film was subjected to a measurement of transmittance using a spectrophotometer (UV-2400PC, manufactured by Shimadzu Corporation), as a result, the transmittance was 5% at 360 nm and 98% at 550 nm. These results are shown in Table 1.

[0036]

#### Example 3:

A part of the photo-functional slurry obtained in Example 1 was dried by a medium fluidized drier (Slurry Drier, manufactured by Okawara Mfg. Co., Ltd.) to obtain 5 kg of photo-functional powder having a Ca-containing condensed phosphate on the surface of titanium dioxide fine particles.

(Production of High-Density Polyethylene Masterbatch)

20 Parts by mass of the obtained photo-functional powder, 2 parts by mass of zinc stearate (Zinc Stearate S, produced by NOF Corporation) and 78 parts by mass of high-density polyethylene (Jrex F6200FD, produced by Japan Polyolefins Co., Ltd.) were melt-kneaded at 170°C (residence time: about 3 minutes) using a twin-screw extruder (Model PCM30, manufactured by Ikegai Iron Works, Ltd.) and the kneaded product was pelletized to form 20 kg of a high-density polyethylene masterbatch (compound) containing 20%

of cylindrical photo-functional fine particles having a diameter of 2 to 3 mm $\phi$ , a length of 3 to 5 mm and a weight of 0.01 to 0.02 g.

[0037]

(Spinning)

In a V-type blender (surface of titanium dioxide fine particle, RKI-40, manufactured by Ikemoto Scientific Technology Co., Ltd.), 10 kg of the photo-functional powder-containing high-density polyethylene masterbatch (compound) obtained above and 10 kg of high-density polyethylene (Jrex F6200FD, produced by Japan Polyolefins Co., Ltd.) were mixed for 10 minutes to obtain mixed pellets.

The obtained mixed pellet and a polyester resin pellet (FM-OK, produced by Teijin Limited) each was charged into a melt extrusion spinning machine (Polymer-Maid 5, manufactured by Chuo Kagaku Kikai Seisakusho) and spun at a pack temperature of 300°C to produce 35 kg of 12-denier fiber having a core-sheath structure of photocatalyst-containing high-density polyethylene (sheath)/polyester resin (core) such that the mass ratio of the photo-functional powder-containing high-density polyethylene to the polyester resin was 1:1.

Using 10 g of the obtained fiber, the evaluation of photocatalytic activity and the weather resistance test



were performed in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.

[0038]

Example 4:

A coating agent containing a photo-functional powder and a urethane resin was produced in the same manner as in Example 1 except for using 300 g of magnesium chloride (for food addition, produced by Naikai Salt Industries Co., Ltd.) in place of 200 g of calcium chloride described in Example 1. The produced coating agent was coated on a polyethylene terephthalate film in the same manner as in Example 2 to obtain a polyethylene terephthalate film having supported thereon a photo-functional powder and this film was subjected to the evaluation of photocatalytic activity, the weather resistance test and the measurement of transmittance. The results are shown in Table 1.

[0039]

Example 5:

A coating agent containing a photo-functional powder and a urethane resin was produced in the same manner as in Example 1 except for using 2.3 kg of sodium polyphosphate (for food addition, produced by Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.) in place of 1 kg of the sodium metaphosphate described in Example 1. The produced coating agent was

coated on a polyethylene terephthalate film in the same manner as in Example 2 to obtain a polyethylene terephthalate film having supported thereon a photo-functional powder, shown in the results of Table 1.

This photo-functional powder-supported polyethylene terephthalate film was then subjected to the evaluation of photocatalytic activity, the weather resistance test and the measurement of transmittance. The results obtained are shown in Table 1.

[0040]

Example 6:

A polyethylene terephthalate film having supported thereon a photo-functional powder was obtained in the same manner as in Example 5 except for using 1.5 kg of sodium ultraphosphate (for food addition, produced by Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.) in place of 2.3 kg of sodium polyphosphate described in Example 5. This photo-functional powder-supported polyethylene terephthalate film was then subjected to the evaluation of photocatalytic activity, the weather resistance test and the measurement of transmittance. The results obtained are shown in Table 1.

[0041]

Comparative Example 1:

A coating agent containing a urethane resin was produced in the same manner as in Example 1 using the

brookite-type titanium dioxide described in Example 1. The obtained coating agent was coated on a polyethylene terephthalate film in the same manner as in Example 2 to obtain a polyethylene terephthalate film having supported thereon titanium dioxide. This film was then subjected to the evaluation of photocatalytic activity, the weather resistance test and the measurement of transmittance. The results obtained are shown in Table 1.

[0042]

Comparative Example 2:

To 200 L of pure water, 10 kg of a commercially available pigment-use anatase (A100, produced by Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.) having a particle size of 0.18  $\mu\text{m}$  was added and further, 1 kg of sodium metaphosphate (for food addition, produced by Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.) was added thereto. The obtained solution was thoroughly stirred until these were dispersed.

Subsequently, 200 g of calcium chloride (for food addition, produced by Tokuyama Corp.) was added to 2,000 L of pure water previously weighed and the mixture was stirred by a lab stirrer to prepare a calcium chloride solution. The obtained titanium dioxide slurry containing sodium metaphosphate and calcium chloride solution were mixed and kept at 40°C for 4 hours. At this time, the electric conductivity was 10,000  $\mu\text{S/cm}$ . The obtained slurry

was cleaned by filtration through a rotary filter press (manufactured by Kotobuki Engineering & Manufacturing Co., Ltd.) and then thoroughly washed until the electric conductivity became 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Subsequently, a part of the obtained slurry was sampled and the solid concentration was measured by a dry constant weight method and found to be 10% by mass. The obtained powder was then analyzed by FT-IR (FT-IR 1650, manufactured by Perkin Elmer Inc.), as a result, absorption of metaphosphoric acid was observed. The dried powder was analyzed by ICP (ICPS-100V, manufactured by Shimadzu Corporation) and then, it was found that 2,000 ppm of Ca and 8,000 ppm of phosphorus were present.

Using the obtained slurry, a coating agent containing a urethane resin was produced according to the method described in Example 1. This coating agent was coated on a polyethylene terephthalate film in the same manner as in Example 2 to obtain a polyethylene terephthalate film having supported thereon a photo-functional powder. This film was then subjected to the evaluation of photocatalytic activity, the weather resistance test and the measurement of transmittance. The results obtained are shown in Table 1.

[0043]

#### Comparative Example 3:

The water-soluble urethane resin described in Example 1 was dissolved in pure water to a concentration of 0.35%.

The obtained coating was then coated on the polyethylene terephthalate film described in Example 2 to obtain a film. Subsequently, this film was subjected to the evaluation of photocatalytic activity, the weather resistance test and the measurement of transmittance. The results obtained are shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

Table 1

	Particle Size of Titanium Dioxide	Condensed Phosphoric Acid	Alkaline Earth Metal	Use Form
Example 1	0.015 $\mu\text{m}$	metaphosphoric acid	Ca	coating on nonwoven fabric
Example 2	0.015 $\mu\text{m}$	metaphosphoric acid	Ca	coating on film
Example 3	0.015 $\mu\text{m}$	metaphosphoric acid	Ca	kneading into fiber
Example 4	0.015 $\mu\text{m}$	metaphosphoric acid	Mg	coating on film
Example 5	0.015 $\mu\text{m}$	polyphosphoric acid	Ca	coating on film
Example 6	0.015 $\mu\text{m}$	ultraphosphoric acid	Ca	coating on film
Comparative Example 1	0.015 $\mu\text{m}$	-	-	coating on film
Comparative Example 2	0.200 $\mu\text{m}$	metaphosphoric acid	Ca	coating on film
Comparative Example 3	-	-	-	coating on film

[0045]

[Table 2]

Table 1 (continued)

	Residual ratio	Weather Resistance Test	Transmittance at 360 nm	Transmittance at 550 nm
Example 1	0%	no coloring	-	-
Example 2	25%	no coloring	5%	98%
Example 3	0%	no coloring	-	-
Example 4	30%	no coloring	4%	97%
Example 5	32%	no coloring	6%	96%
Example 6	28%	no coloring	5%	95%
Comparative Example 1	20%	colored	3%	98%
Comparative Example 2	98%	no coloring	2%	3%
Comparative Example 3	100%	no coloring	96%	99%